

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 199 350 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

24.04.2002 Patentblatt 2002/17

(51) Int Cl. 7: C11D 1/62

(21) Anmeldenummer: 01123706.2

(22) Anmeldetag: 04.10.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 16.10.2000 DE 10051258

(71) Anmelder: Goldschmidt Rewo GmbH & Co. KG  
36396 Steinau an der Strasse (DE)

(72) Erfinder:

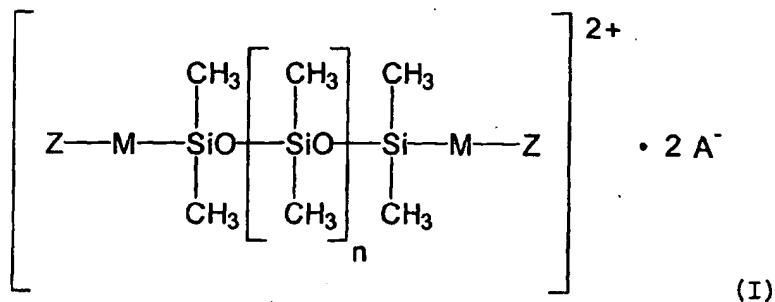
- Fender, Michael  
36103 Flieden (DE)
- Oestreich, Sascha, Dr.  
45279 Essen (DE)

(74) Vertreter: Rotenberg, Klaus, Dr.

c/o Th. Goldschmidt AG  
Patentabteilung  
Goldschmidtstrasse 100  
45127 Essen (DE)

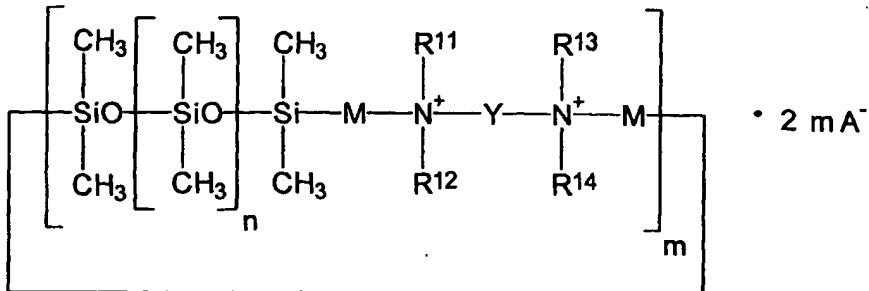
### (54) Verwendung von quaternären Polysiloxanen in Waschmittelformulierungen

(57) Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (I)



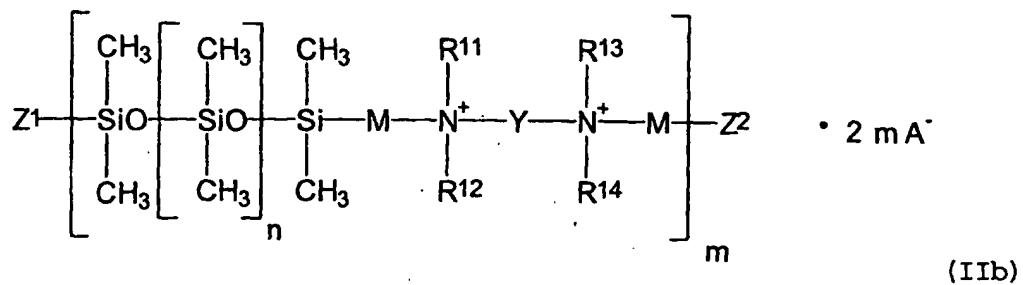
und/oder

cyclischen quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (IIa)



EP 1 199 350 A1

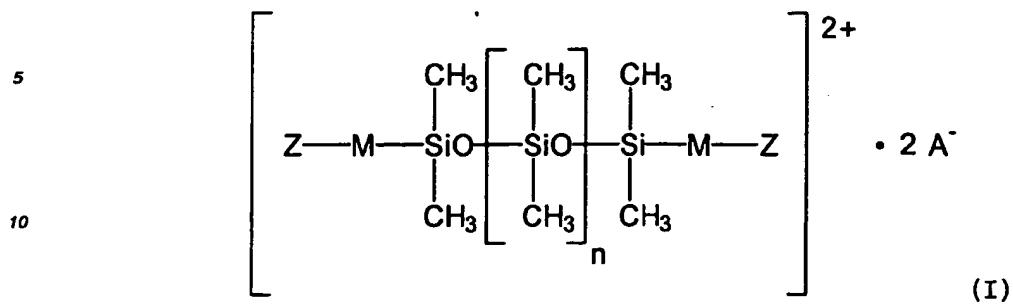
und/oder  
linearen quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (IIb)



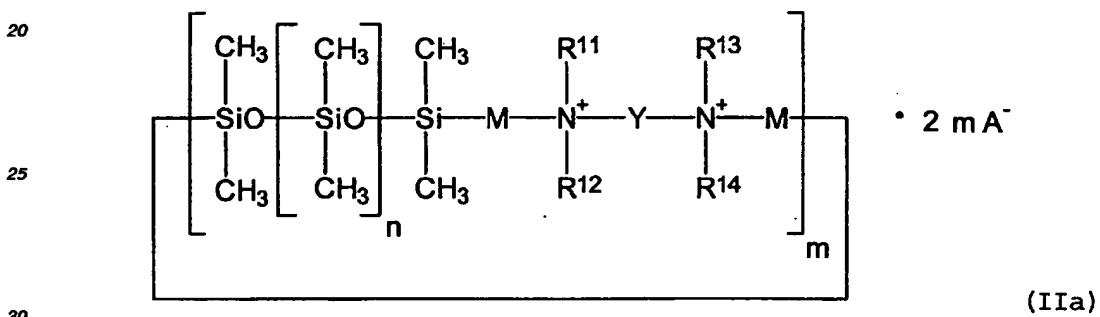
in Waschmittelformulierungen.

**Beschreibung**

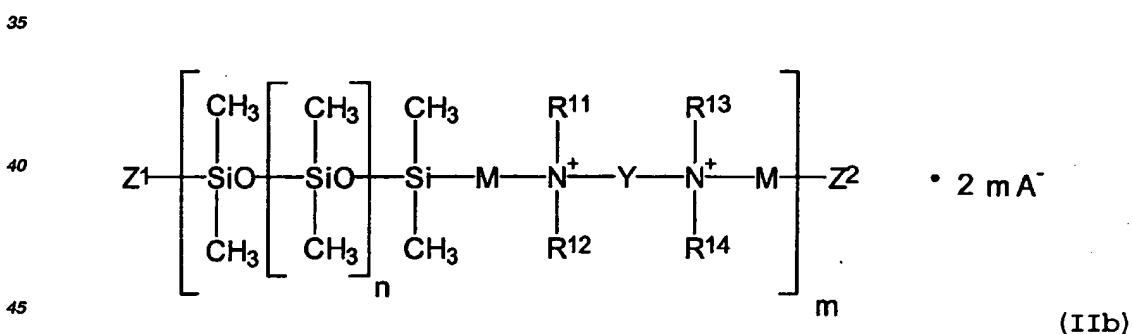
- [0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von quaternären Polysiloxanen in Waschmittelformulierungen.
- [0002] Trommelwaschmaschinen, wie sie in europäischen Haushalten üblich sind, waschen in der Regel in zwei Arbeitsgängen. Im Hauptwaschgang wird die Wäsche zunächst mit Hilfe eines Waschmittels (Pulver oder flüssig) gereinigt. Anschließend erfolgen mehrere Spülgänge mit klarem Wasser. Dem letzten dieser Spülgänge kann ein Weichspüler zur Nachbehandlung zugesetzt werden. Dieser soll der Wäsche einen weichen, flauschigen Griff verleihen.
- [0003] Es ist bekannt, dass Waschmittelformulierungen auf Basis von anionischen, nichtionischen und/oder amphoteren Tensiden die Wäsche zwar reinigen, jedoch keinen ausreichenden weichmachenden Effekt auf die Textilien haben. Wünscht der Verbraucher weiche Textilien nach der Wäsche, so müssen die Textilien nach dem Hauptwaschgang einen weiteren Weichspülgang durchlaufen.
- [0004] Versuche, beide Wäschebehandlungen in einem Arbeitsgang zu vereinen, um der Hausfrau ein Mehrfachdosieren zu ersparen, sind bereits in großer Zahl unternommen worden.
- [0005] Verschiedene Klassen von Verbindungen können eingesetzt werden, um einen weichmachenden Effekt in Textilien hervorzurufen. Zumeist werden aber kationische Tenside eingesetzt, da sie billig herzustellen sind und selbst in geringsten Konzentrationen einen weichmachenden Effekt auf den Textilien bewirken.
- [0006] Setzt man kationische und anionische Tenside gleichzeitig ein, um sowohl einen reinigenden als auch einen weichmachenden Effekt während der Wäsche zu erzielen, bilden sich jedoch in der Regel Anionen-Kationen-Komplexe, die zum einen die Reinigungswirkung des Waschmittels herabsetzen und zugleich die erwünschte weichmachende Wirkung verringern.
- [0007] Um die Komplexbildung zu vermeiden, werden daher Waschgang und Weichspülgang üblicherweise zeitlich getrennt durchgeführt.
- [0008] Dem Verbraucher soll nun ein einfacher zu handhabendes Produkt an die Hand gegeben werden, welches mehrmalige Dosierungsvorgänge durch eine nur einmalig vorzunehmende Dosierung ersetzt.
- [0009] Die EP-A-0 151 938 beschreibt zum Beispiel sogenannte "Two in One"-Waschmittelformulierungen, worin anionische Tenside und quaternäre Alkylammoniumtenside mit Hilfe von Trägermaterialien kombiniert werden.
- [0010] Hierbei wird der direkte Kontakt von anionischen und quaternären Tensiden dadurch vermieden, dass die quaternären Tenside auf den Trägermaterialien adsorbiert vorliegen. Das System Träger/Quat, welches im Waschvorgang auf der Faser aufgezogen ist, wird erst nach dem Ausspülen der anionischen Tenside getrennt.
- [0011] Solche Systeme haben jedoch den Nachteil, dass der weichmachende Effekt im Vergleich zu der getrennten Dosierung von Wäscheweichmachern nur eingeschränkt zu beobachten ist. Es ist weiterhin wünschenswert homogene Systeme zur Verfügung zu stellen, in denen die Trägermaterialien nicht durch weitere Hilfsstoffe dauerhaft stabilisiert werden müssen.
- [0012] Weiterhin können Polydimethylsiloxane als weichmachende Komponente in "Two in One"-Waschmittelformulierungen eingesetzt werden. Will man den Wasch- und Weichspülvorgang kombinieren, haben solche Formulierungen jedoch den Nachteil, dass Polydimethylsiloxane durch ihre hohe Hydrophobie und Oleophobie zu Ablagerungen und "Build-up"-Effekten in Waschmaschine und auf der Wäsche führen.
- [0013] Auf der Wäsche hat das den Effekt, dass die Benetzungsfähigkeit der Faser durch die Körperfeuchtigkeit stark verringert wird und bereits nach einigen Anwendungen auf der Haut ein unangenehmes "schmieriges" Gefühl vermitteln.
- [0014] Quaternäre Polysiloxane sind ebenfalls bekannt und zum Beispiel in der EP-A-0 282 720 und in der DE-A-37 19 086 beschrieben. Solche Verbindungen sind bisher insbesondere für ihre konditionierenden Eigenschaften in der Haarkosmetik bekannt.
- [0015] Der Fachmann erwartet nicht, dass sich solche quaternären Polysiloxane mit anionischen Tensiden kombinieren lassen, da auch hier Anionen-Kationen-Komplexe auftreten sollten.
- [0016] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Waschmittelformulierungen bereitzustellen, die den Wasch- und Weichspülvorgang kombinieren und nach der Wäsche einen deutlich messbaren weichmachenden Effekt in den Textilien hinterlassen.
- [0017] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass der Zusatz von quaternären Polysiloxanen in anionischen Waschmittelformulierungen einen deutlich messbaren weichmachenden Effekt auf den Textilien hinterlässt, aber keinen sichtbaren Niederschlag von Anionen-Kationen-Komplexen oder "Build-Up"-Effekt auf der behandelten Wäsche zeigt. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die erfindungsgemäß mitverwendeten quaternären Polysiloxane mit den üblicherweise verwendeten waschaktiven Substanzen verträglich sind und normalerweise keine zusätzlichen Hilfsmittel für die Einarbeitung erfordern.
- [0018] Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht somit in der Verwendung von quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (I)



15 und/oder  
cyclischen quartären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (IIa)



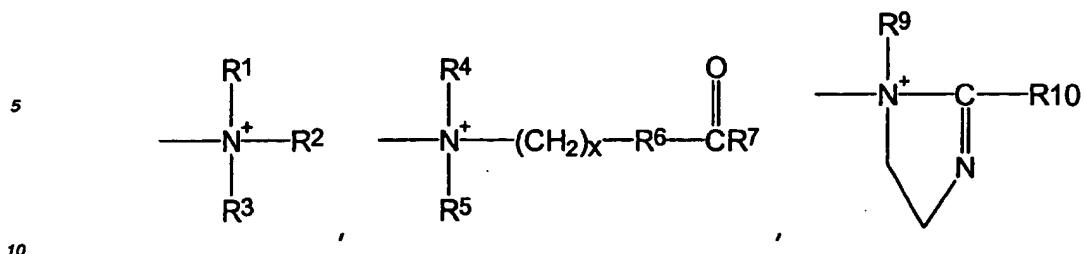
und/oder  
linearen quartären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (IIb)



wobei

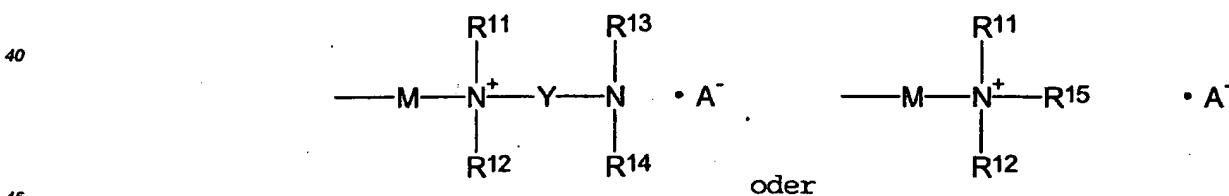
50 M ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch mindestens ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, wobei das N-Atom des Restes Z mit dem Rest M über das zur C-OH-Gruppe im Rest M benachbarte Kohlenstoffatom verbunden ist,

55 Z ein Rest

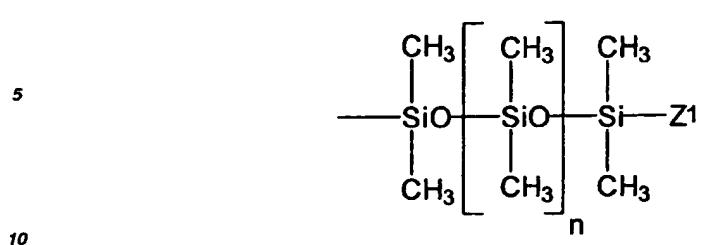


ist,

- 15      R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> =      Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können und mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist,
- 20      R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> =      Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können,
- 25      R<sup>6</sup> =      -O- oder -NR<sup>8</sup>- Rest,
- 30      R<sup>8</sup> =      Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffrest,
- 35      x =      2 bis 4,
- n =      eine Zahl von 0 bis 200,
- A =      ein anorganisches oder organisches Anion, das von einer üblichen physiologisch verträglichen Säure HA herrührt,
- Z<sup>1</sup> =      ein H-, OH-, ein Alkyl- oder Alkoxyrest ist, oder die Bedeutung eines Kohlenwasserstoffrestes mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen hat, der eine oder mehrere Hydroxylgruppe(n) aufweist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder die Bedeutung des Restes



- 50      Z<sup>2</sup> =      die Gruppe



bedeutet,

- 15  $\gamma =$  ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch mindestens ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unterbrochen sein kann,
- 20  $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14} =$  gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste bedeuten oder jeweils  $R^{11}$  und  $R^{13}$  oder  $R^{12}$  und  $R^{14}$  Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sein können,

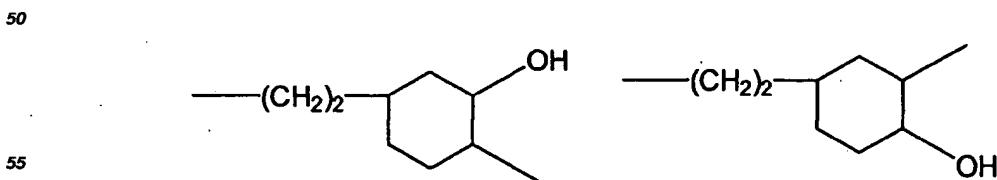
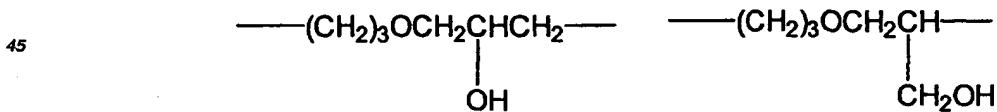
- 25  $R^{15} =$  ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
- $m =$  ganze Zahl größer oder gleich 1 ist,

25 in Waschmittelformulierungen.  
[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die quaternären Polysiloxane dadurch gekennzeichnet, dass

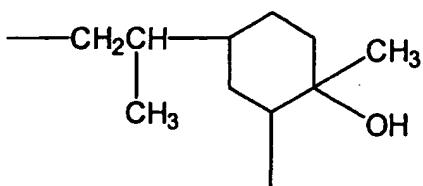
- 30  $n$  für eine Zahl im Bereich von 0 bis 150, insbesondere 5 bis 100,  
 $x$  für eine Zahl im Bereich von 2 bis 4,  
 $m$  für eine Zahl im Bereich von 1 bis 10, insbesondere 1 bis 5 steht.

35 [0020] Es ist dem Fachmann geläufig, dass die Verbindungen in Form eines Gemisches mit einer im wesentlichen durch statistische Gesetze geregelten Verteilung vorliegen. Die Werte für die Indices  $n$  und  $m$  stellen deshalb Mittelwerte dar.

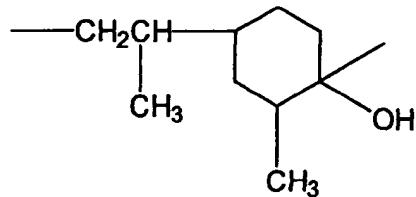
40 [0021] Beispiele für den Rest  $M$ , einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch mindestens ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, wobei das N-Atom des Restes  $Z$  mit dem Rest  $M$  über das zur C-OH-Gruppe im Rest  $M$  benachbarte Kohlenstoffatom verbunden ist, sind



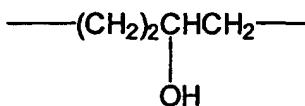
5



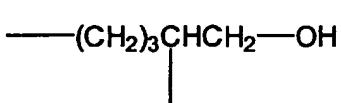
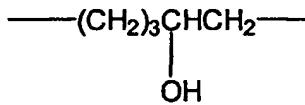
10



15

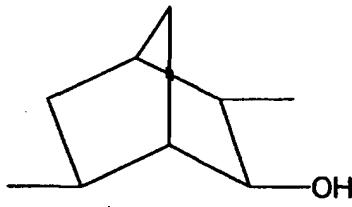
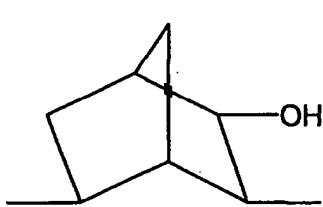


20



25

30



35

[0022] Innerhalb der erfindungsgemäßen Verbindungen können die beiden Reste Z gleiche oder unterschiedliche Bedeutung haben.

[0023] Beispiele für die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, die Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können und mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist, sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, Octyl-, Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylrest; Hydroxyalkylreste, wie der Hydroxyethylrest; Alkenylreste, wie der Allyl- oder Vinylrest.

[0024] Beispiele für die Reste R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, die Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können, sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, Octyl-, Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylrest; Hydroxyalkylreste, wie der Hydroxyethylrest; Alkenylreste, wie der Allyl- oder Vinylrest.

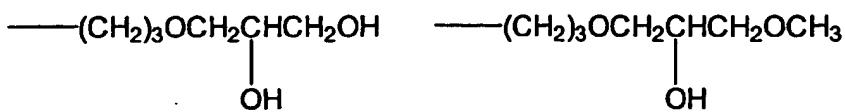
[0025] Beispiele für R<sup>8</sup>, den Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffrest, sind der Wasserstoffrest; Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- oder Butylrest und Hydroxyalkylreste, wie der Hydroxyethylrest.

[0026] Beispiele für A<sup>-</sup>, ein anorganisches oder organisches Anion, das von einer üblichen physiologisch verträglichen Säure HA herrührt, sind Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>3</sub>CSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Citrat und Tosylat.

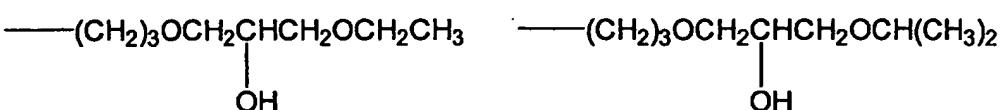
[0027] Beispiele für den Rest Z<sup>1</sup> sind H-, HO-, H<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>O-, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CHO-, H<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-.

55

5

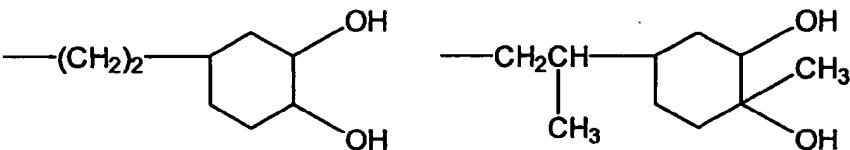


10



15

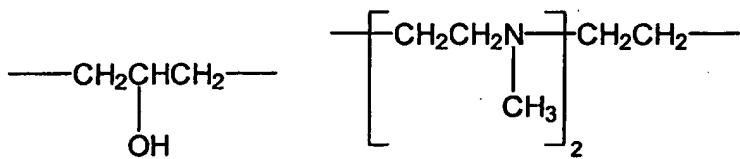
20



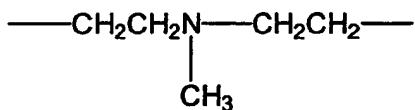
25 [0028] Beispiele für Y, einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch mindestens ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unterbrochen sein kann, sind  
 $-(\text{CH}_2)_2^-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3^-$ ,  $-(\text{CH}_2)_6^-$ ,  $-(\text{CH}_2)_{12}^-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2^-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2^-$ ,

30

35



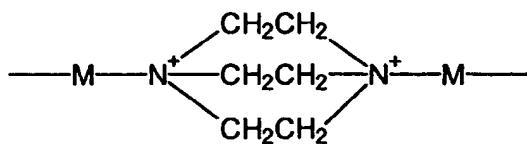
40



45 [0029] Beispiele für die Reste R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, die gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste bedeuten oder jeweils R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> oder R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sein können, sind Alkylreste, wie Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- oder Butylreste und Benzylreste, wie der Benzylrest. Wenn jeweils R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> oder R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sind, so kann dieser Molekülteil folgende Struktur annehmen:

50

55



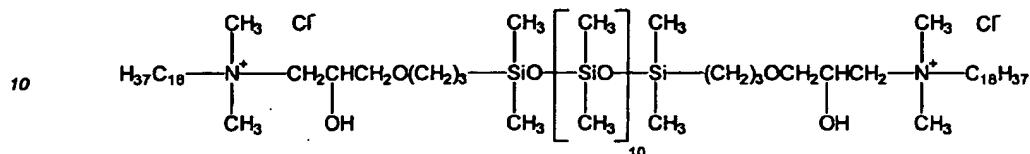
EP 1 199 350 A1

[0030] Besonders bevorzugte Beispiele für die Reste R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> sind der Methyl- und Ethylrest.

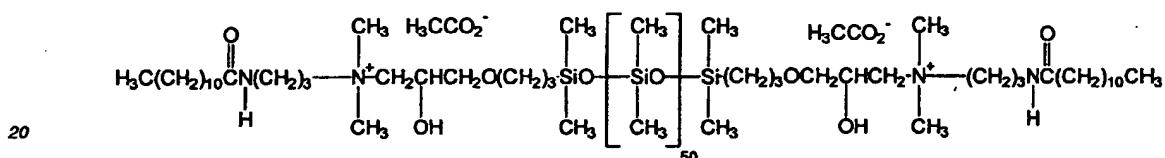
[0031] Beispiele für R<sup>15</sup>, einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, sind Alkyreste, wie der Methyl-, Ethyl-, Octyl-, Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylrest.

[0032] Beispiele für die erfindungsgemäß mitverwendeten quaternären Polysiloxane sind

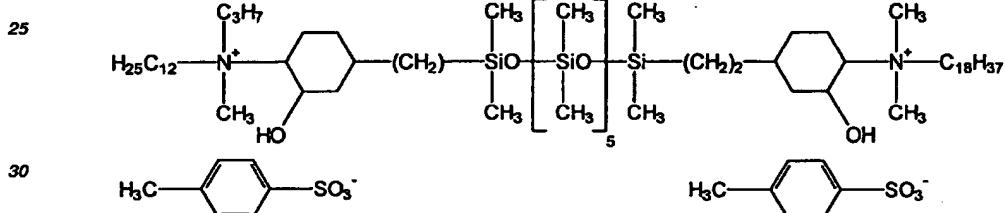
5



15



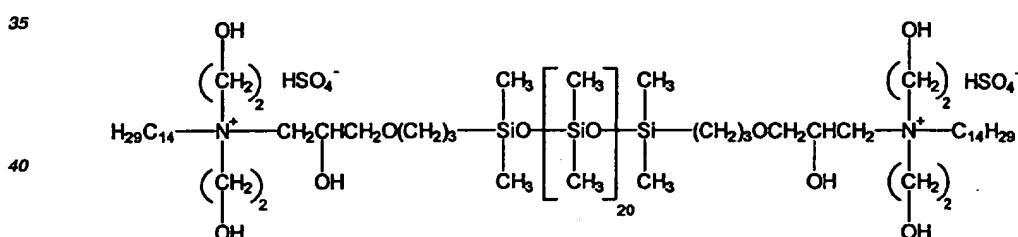
25



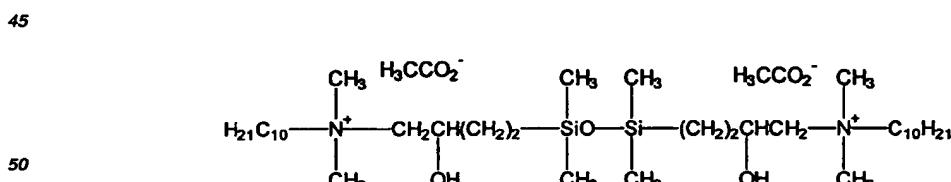
30



35

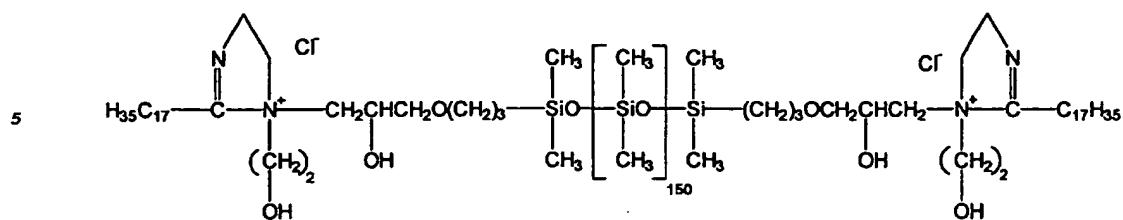


40

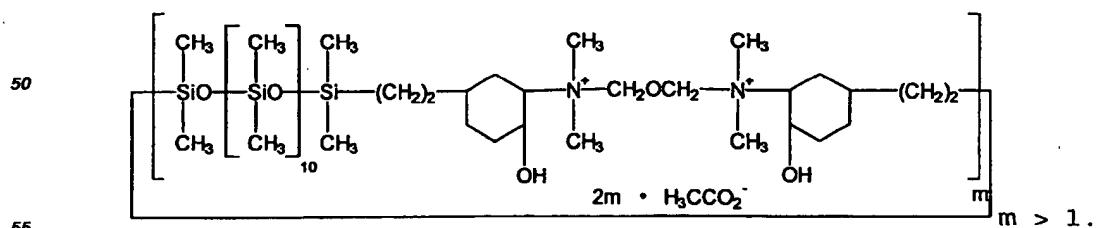
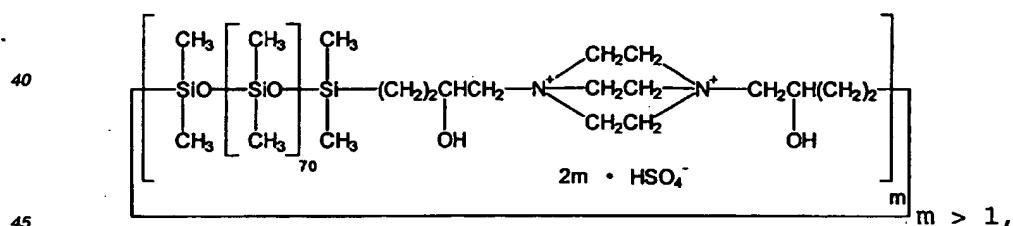
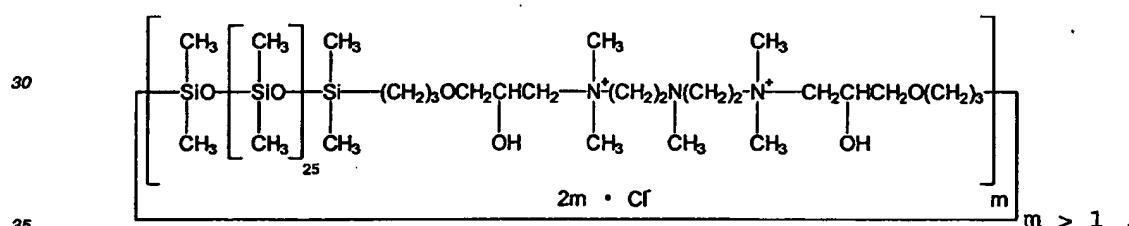
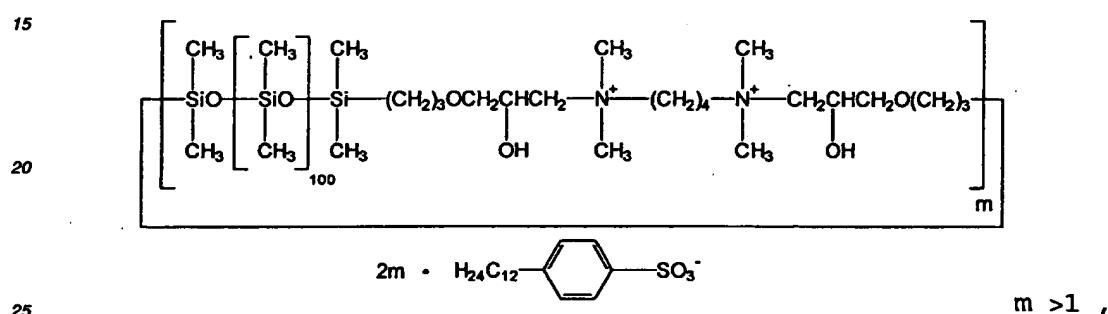


50

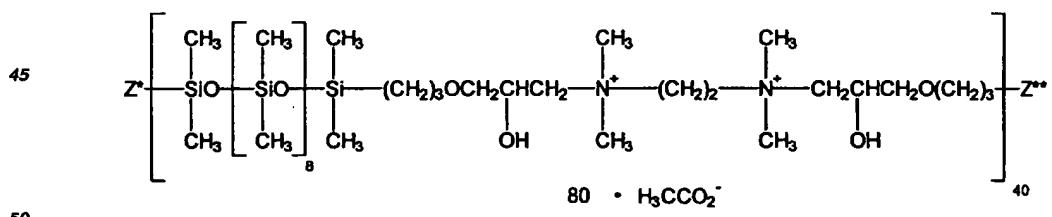
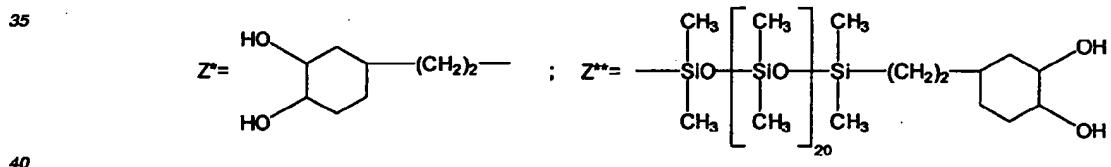
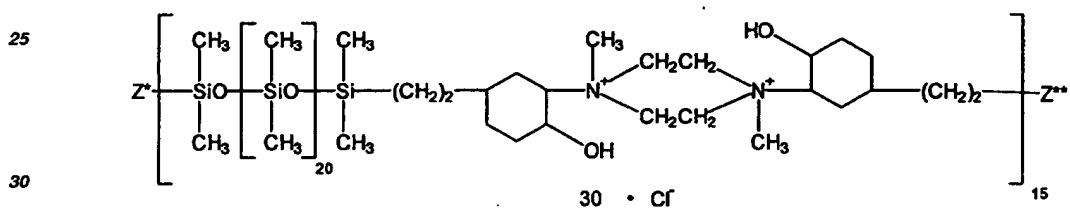
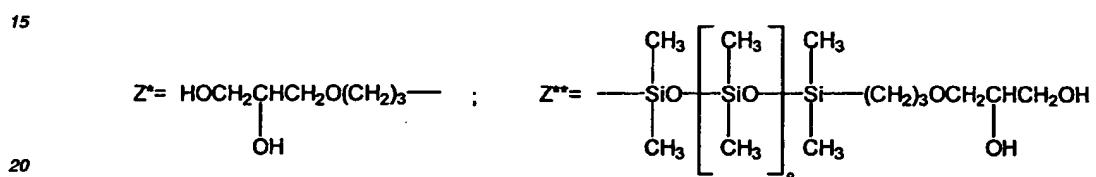
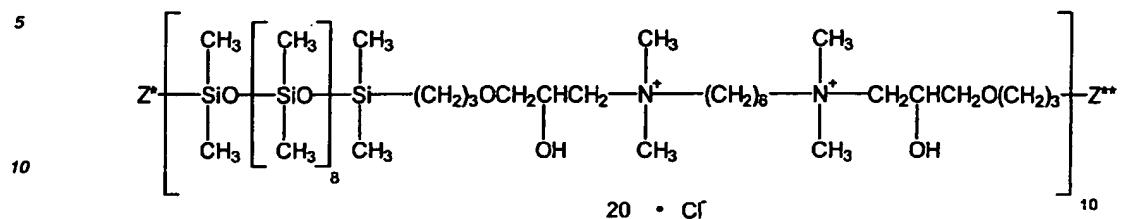


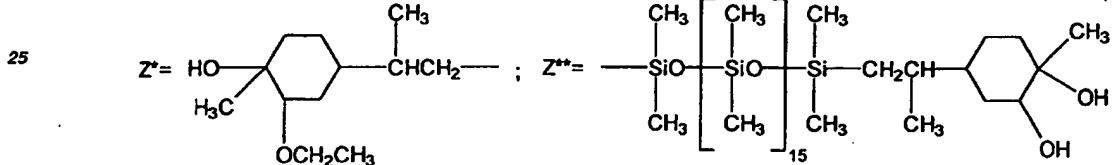
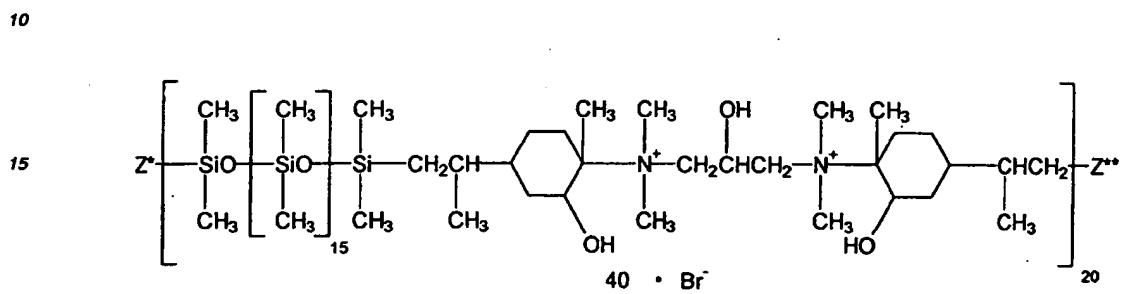
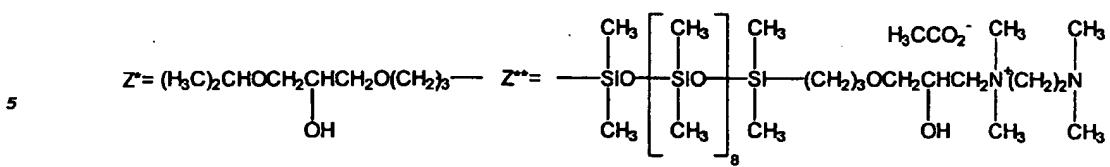


[0033] Beispiele für die erfindungsgemäß mitverwendeten cyclischen quaternären Polysiloxane sind



**[0034] Beispiele für die erfindungsgemäß mitverwendeten linearen quaternären Polysiloxane sind**





**[0035]** Waschmittel sind die auf diesem Gebiet handelsüblichen Formulierungen in Form von Pulvern, Granulaten, Perlen, Tabletten, Pasten, Gelen oder Flüssigkeiten. Sie werden überwiegend als Vollwaschmittel mit universeller Einsatzbreite formuliert und enthalten im wesentlichen feste oder flüssige Trägerstoffe und verschiedene funktionelle Inhaltsstoffe wie Tenside, anorganische polymere Gerüststoffe (Builder), Enzyme, Bleichsysteme, optische Aufheller, Soil-Release-Polymeren, Schauminhibitoren, Füllstoffe, Prozeßhilfen, Stabilisatoren.

**[0036]** Als Tenside werden überwiegend anionische Verbindungen wie Alkylbenzolsulfonate (LAS) gegebenenfalls in Kombination mit Fettalkoholpolyglykolethern, Fettalkoholsulfate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate, Estersulfate und neuerdings auch Alkylpolyglycoside (APG) und Fettsäureglucamide (GA) eingesetzt;

40 als Builder werden Zeolithe, Polycarboxylate, Polyvinylpyrrolidone und amorphe wasserfreie Natriumsilicate und Schichtsilikate mitverwendet, wobei vielfach Citronensäure als Co-Builder zum Einsatz kommt:

Bestandteile der Bleichsysteme sind insbesondere Perborate und Natriumpercarbonat unter Mitverwendung von N-Acetyl-Verbindungen, N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin oder p-Nonyloxybenzolsulfonat als Aktivatoren; als optische Aufheller kommen Stilbene und Distyrylbiphenyle und als Enzyme Proteasen, Amylasen, Cellulasen und zum Teil auch

**[0037]** Diese und weitere Bestandteile und ihre Formulierungen gehören zum bekannten Stand der Technik und enthalten je nach Anwendungsgebiet die funktionellen Inhaltsstoffe in entsprechenden Mengen. Die typische Zusammensetzung von Universalwaschmitteln in Westeuropa 1998 ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben

55	Bestandteil	Flüssig-Waschmittel [%] A	Pulver-Waschmittel [%] B
	Tenside	20-50	10-15
	Builder	1-15	25-50
	Co-Builder	0-5	3-5
	Bleichmittel	-	10-25
	Bleichmittelaktivatoren	-	1-3

**EP 1 199 350 A1**

(fortgesetzt)

Bestandteil	Flüssig-Waschmittel [%] A	Pulver-Waschmittel [%] B
Antiredepositionsadditive	0-1	0-1
Korrosionsinhibitoren	2-6	2-6
Stabilisatoren	0-1	0-1
Schauminhibitoren	-	0,1-4,0
Enzyme	0,5-2	0,3-0,8
Optischer Aufheller	0,1-0,3	0,1-0,3
Soil Repellents	+/-	+/-
Füllstoffe/Prozesshilfe	-	5-30
Wasser	ad 100	ad 100

Anwendungstechnischer Vergleich:

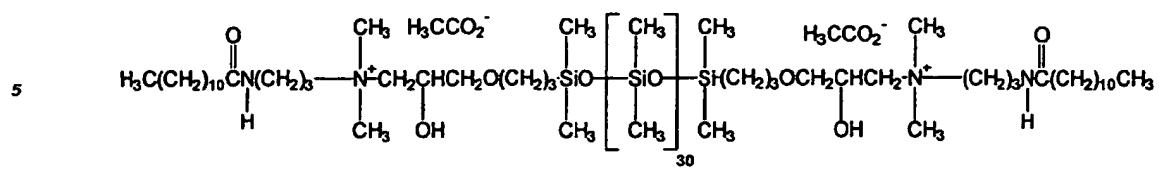
- 20 [0038] Die eingesetzten Testformulierungen setzen sich wie folgt zusammen:

Flüssigwaschmittelbase (Komponente A):		
25	Anionische Tenside (Na-alkylbenzolsulfonat)	21,75 %
	Seife	16,50 %
	nichtionische Tenside	10,60 %
	amphotere Tenside	1,40 %
	1,2 Propylenglykol	11,20 %
30	Wasser	ad 100 %

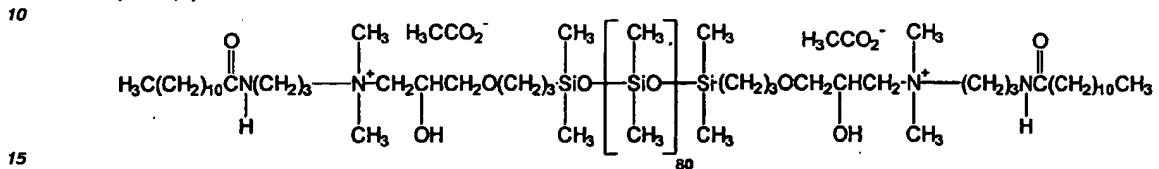
Pulverwaschmittelbase: (Komponente B):		
35	Anionische Tenside (Na-alkylbenzolsulfonat)	15 %
	Pentanatriumpyrophosphat	30 %
	Natriumperborat	28 %
	Optischer Aufheller	0,1 %
	Carboxymethylcellulose	0,5 %
40	Wasserglas	3,0 %
	Schauminhibitoren	2,0 %
	EDTA	0,2 %
	Parfüm	0,1 %
	Farbstoff	0,7 %
45	Natriumsulfat und Stellmittel	17 %
	Wasser	ad 100 %

Referenzwaschmittel:

- 50 [0039] 85 Teile der Komponente B wurden versetzt mit 15 Teilen einer Mischung, bestehend aus 33,33 Gew.-% einer Kieselsäure (Sipernat 50, Degussa) und 66,66 Gew.-% eines Talgamidoethylimidazoliniummethosulfats.  
[0040] Als erfindungsgemäß mitverwendete quaternäre Polysiloxane wurden Verbindungen mit den folgenden Strukturen eingesetzt:

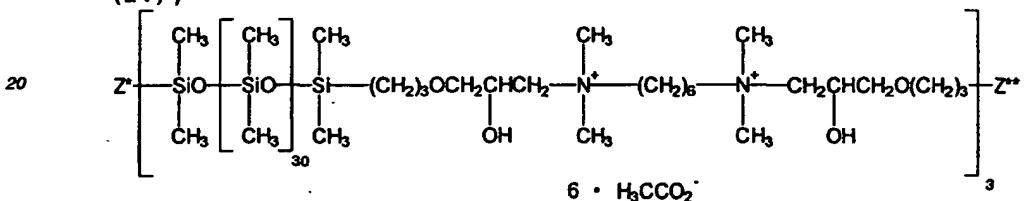


(III),

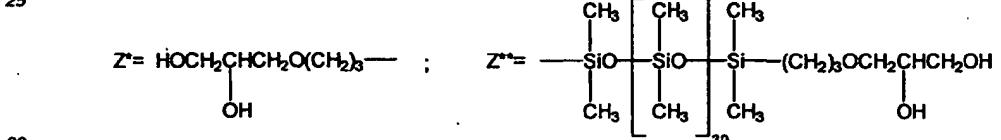


15

(IV),

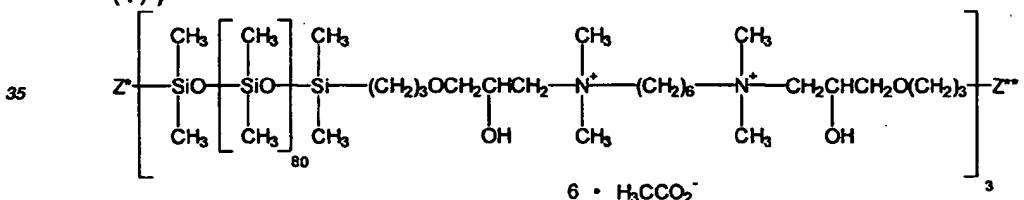


25

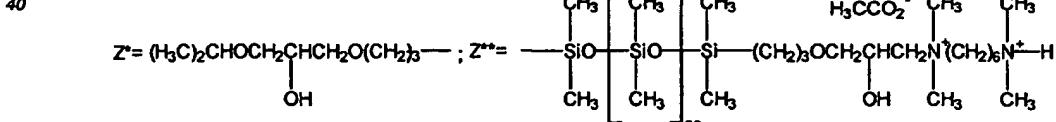


30

(V),



40



45

(VI).

50 [0041] Es ist dem Fachmann geläufig, dass die vorgenannten Verbindungen in Form eines Germisches mit einer im wesentlichen durch statistische Gesetze geregelten Verteilung vorliegen. Die vorgenannten Formeln können daher nur Mittelwerte wiedergeben.

[0042] Die vorgenannten Verbindungen werden in einem industriellen Prozess entsprechend den Angaben in der EP-A-0 282 720 und in der DE-A-37 19 086 hergestellt.

55 [0043] Es ist dem Fachmann weiterhin geläufig, dass die Endgruppen Z\* und Z\*\*, bedingt durch Nebenreaktionen, strukturellen Variationen unterliegen und daher hier nur beispielhaft wiedergegeben sind.

Beispiele:

[0044]

5	(1)	Komponente A) Formel (III)	95 % 5 %
10	(2)	Komponente A) Formel (III)	97,5 % 3,5 %
15	(3)	Komponente B) Formel (III)	97,5 % 3,5 %
20	(4)	Komponente B) Formel (V)	97,5 % 3,5 %
25	(5)	Komponente A) Formel (IV)	95 % 5 %
30	(6)	Komponente A) Formel (IV)	97,5 % 2,5 %
	(7)	Komponente B) Formel (IV)	97,5 % 2,5 %
	(8)	Komponente B) Formel (VI)	97,5 % 2,5 %

Prüfungen:

[0045] Zur Prüfung der Weichheit des behandelten Gewebes wurden die Textilien in einer normalen Haushaltswaschmaschine gewaschen. Die Waschmitteldosierung war je nach Art der Base unterschiedlich, orientierte sich jedoch an den üblichen Dosierempfehlungen für den Wasserhärtebereich II und normal verschmutzter Wäsche. Nach dem Waschvorgang wurde die Wäsche statisch (auf der Wäscheleine) getrocknet und mittels eines Testpanels untersucht und bewertet.

Prüfbedingungen:	
Apparatur	Miele Waschmaschine W 715, W 719, W 918
Prüfgewebe	BaumwollfrottiergeWEBE, Fa. Frottana, Fb. 901; 100 x 50 cm
Ballastgewebe	glattes Baumwollgewebe
Waschmittel	Flüssigwaschmittelbase (Komponente A) Pulverwaschmittelbase (Komponente B) Referenzwaschmittel (Ref):
Dosiermenge	gemäß Dosierempfehlung für normal verschmutzte Wäsche
Nachbehandlung	keine
Trocknungsduer	24 Stunden unter klimatisierten Standardbedingungen

Bewertung:

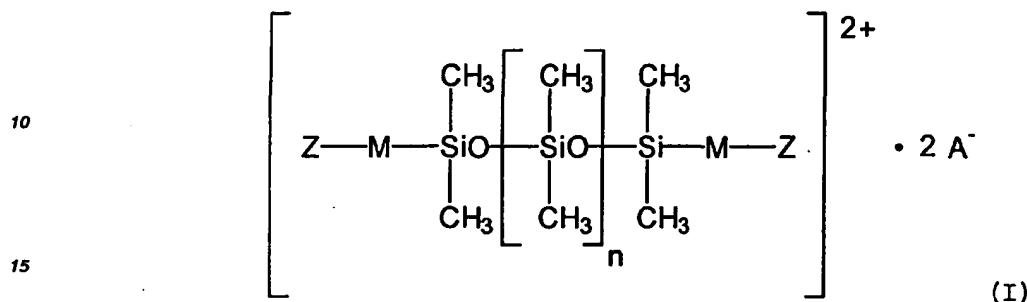
[0046] Nach der Trocknung der Frotteehandtücher werden diese in 10 einzelne Läppchen zerschnitten und bis zur endgültigen Bewertung durch das Testpanel im klimatisierten Raum gelagert. Die Bewertung der einzelnen Testformulierungen wird immer im direkten Vergleich zur Referenz (Marktprodukt = MP) vorgenommen. Die Prüfer können zur Bewertung der Weichheit Noten vergeben, wobei 5 die beste Bewertung darstellt und 0 die schlechteste.

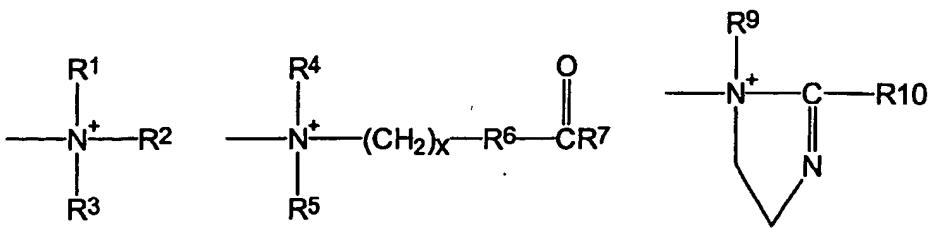
[0047] Bei zehn Testpersonen, die ein Produkt in einem Screeningtest bewerten, ist die maximale Benotung also ein Ergebnis von 50.

## Patentansprüche

1. Verwendung von quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (I)

5





ist,

15       $R^1, R^2, R^3 =$  Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können und mindestens einer der Reste  $R^1, R^2, R^3$  mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist,

20       $R^4, R^5, R^7, R^9, R^{10} =$  Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können,

25       $R^6 =$  -O- oder -NR<sup>8</sup>- Rest,

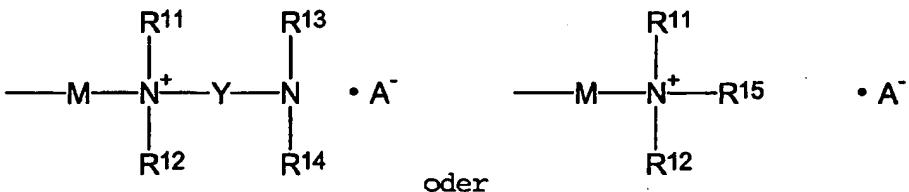
30       $R^8 =$  Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffrest,

35       $x =$  2 bis 4,

$n =$  eine Zahl von 0 bis 200,

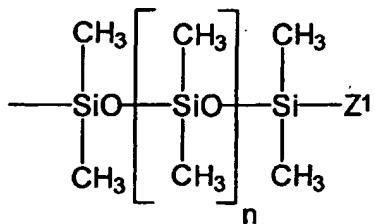
40       $A^- =$  ein anorganisches oder organisches Anion, das von einer üblichen physiologisch verträglichen Säure HA herrührt

45       $Z^1 =$  ein H-, OH-, ein Alkyl- oder Alkoxyrest ist, oder die Bedeutung eines Kohlenwasserstoffrestes mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen hat, der eine oder mehrere Hydroxylgruppe(n) aufweist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder die Bedeutung des Restes



50      hat,

55       $Z^2 =$  die Gruppe



10

bedeutet,

Y = ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch mindestens ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unterbrochen sein kann,

15

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> = gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste bedeuten oder jeweils R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> oder R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> Bestandteile eines verbrückenden Alkenrestes sein können,

20

R<sup>15</sup> = ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

m = ganze Zahl größer oder gleich 1 ist

in Waschmittelformulierungen.

25 2. Verwendung von quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

- n für eine Zahl im Bereich von 0 bis 150, insbesondere 5 bis 100,
- x für eine Zahl im Bereich von 2 bis 4

30

steht.

3. Verwendung von quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (II a) und / oder Verwendung von quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (II b), gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

35

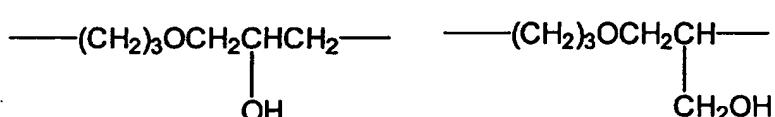
- n für eine Zahl im Bereich von 0 bis 150, insbesondere 5 bis 100,
- x für eine Zahl im Bereich von 2 bis 4,
- m für eine Zahl im Bereich von 1 bis 10, insbesondere 1 bis 5

40

steht.

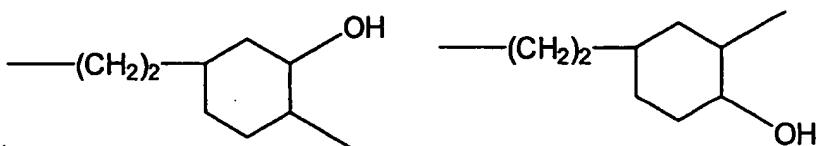
4. Verwendung von quaternären Polysiloxanen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest M ausgewählt ist aus der Gruppe

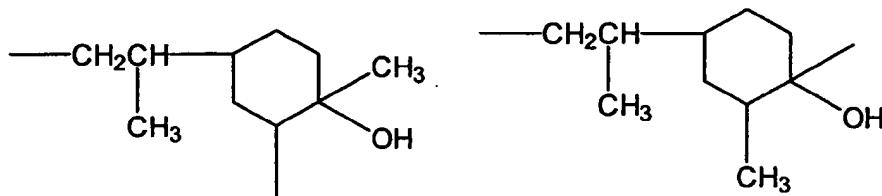
45



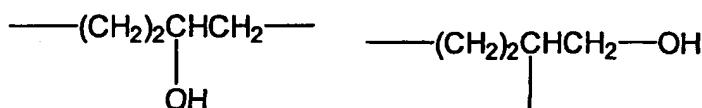
50

55

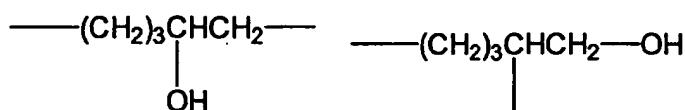




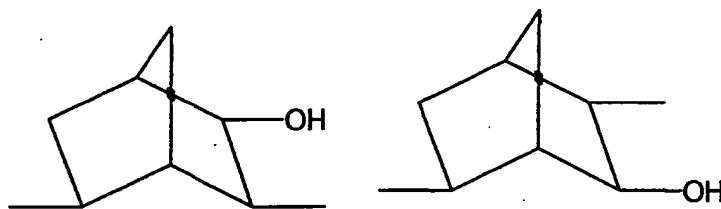
10



20



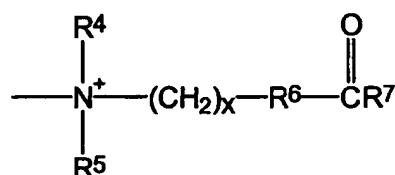
25



35

5. Verwendung von quaternären Polysiloxanen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Z ein Rest der allgemeinen Formel

40



50

ist,  
worin

x = 3,  
R<sup>6</sup> = -NH- und  
R<sup>7</sup> = ein Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

55

6. Verwendung von quaternären Polysiloxanen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

**EP 1 199 350 A1**

7. Waschmittel mit weichmachender Wirkung, enthaltend eine wirksame Menge mindestens einer der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II a) oder (II b).
- 5 8. Waschmittel mit weichmachender Wirkung, enthaltend mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II a) oder (II b) und mindestens ein festes Trägermaterial.
9. Waschmittel mit weichmachender Wirkung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die festen Trägermaterialien ausgewählt sind aus der Gruppe der Kieselsäuren, Silicate, Natriumsilicate, Bentonite, Schichtsilicate, Zeolithe und Montmorillonite.

10

15

20

25

30

35

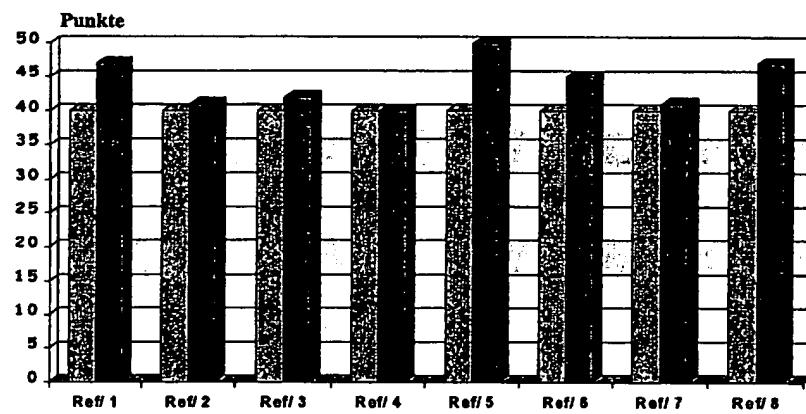
40

45

50

55

## Weichgriff - Testergebnisse





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 12 3706

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI7)
X	DE 198 53 720 A (HENKEL KGAA) 25. Mai 2000 (2000-05-25)	1,2,4-7	C11D1/62
A	* Seite 2, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 17 * * Ansprüche *	3,8,9	
P,X	DE 199 44 416 A (HENKEL KGAA) 22. März 2001 (2001-03-22) * Seite 2, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 46 * * Seite 9, Zeile 62 - Seite 10, Zeile 10 * * Ansprüche *	1,2,4-8	
D,A	EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 21. September 1988 (1988-09-21) * Ansprüche *	1,3-6	
D,A	DE 37 19 086 C (GOLDSCHMIDT AG TH ) 27. Oktober 1988 (1988-10-27) * Ansprüche *	1,2,4-6	
A	US 5 637 295 A (LANG ET AL) 10. Juni 1997 (1997-06-10) * Anspruch 1 *	1,2,4-6	RECHERCHIERTE SACHGEBETE (Int.CI7)
A	GB 2 131 821 A (OREAL) 27. Juni 1984 (1984-06-27) * Ansprüche *	1,3-6	C11D
A	DE 198 52 621 A (GOLDSCHMIDT AG TH ;HANSA TEXTILCHEMIE GMBH (DE)) 18. Mai 2000 (2000-05-18) * Ansprüche *	1,2,4-6	
A	US 3 624 120 A (YETTER) 30. November 1971 (1971-11-30) * Ansprüche *	1,3	
		-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	23. Januar 2002	Serbetsooglou, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : In der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 12 3706

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
A	EP 0 837 104 A (DOW CORNING) 22. April 1998 (1998-04-22) * Ansprüche *	1, 3	
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	23. Januar 2002	Serbetsoglou, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : In der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 3706

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

23-01-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19853720	A	25-05-2000	DE WO EP	19853720 A1 0031224 A1 1133545 A1	25-05-2000 02-06-2000 19-09-2001
DE 19944416	A	22-03-2001	DE AU WO	19944416 A1 7775000 A 0119948 A1	22-03-2001 17-04-2001 22-03-2001
EP 0282720	A	21-09-1988	DE DE EP ES US	3705121 A1 3884427 D1 0282720 A2 2059409 T3 4833225 A	01-09-1988 04-11-1993 21-09-1988 16-11-1994 23-05-1989
DE 3719086	C	27-10-1988	DE DE EP ES US	3719086 C1 3878740 D1 0294642 A2 2054733 T3 4891166 A	27-10-1988 08-04-1993 14-12-1988 16-08-1994 02-01-1990
US 5637295	A	10-06-1997	DE BR DE EP ES	4443062 A1 9505612 A 59509108 D1 0714654 A1 2093582 T1	05-06-1996 16-09-1997 26-04-2001 05-06-1996 01-01-1997
GB 2131821	A	27-06-1984	LU BE CA CH DE FR IT JP JP JP JP JP JP JP JP JP US US	84463 A1 898202 A1 1217296 A1 658664 A5 3340708 A1 2535730 A1 1171037 B 2002795 C 5117128 A 7037367 B 1796318 C 5004975 B 59100137 A 4533714 A 4587321 A	13-06-1984 09-05-1984 27-01-1987 28-11-1986 10-05-1984 11-05-1984 10-06-1987 20-12-1995 14-05-1993 26-04-1995 28-10-1993 21-01-1993 09-06-1984 06-08-1985 06-05-1986
DE 19852621	A	18-05-2000	DE AU WO EP	19852621 A1 1162400 A 0029663 A2 1000959 A2	18-05-2000 05-06-2000 25-05-2000 17-05-2000

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Armeblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 3706

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

23-01-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19852621	A		EP US	1137840 A2 6242554 B1	04-10-2001 05-06-2001
US 3624120	A	30-11-1971	KEINE		
EP 0837104	A	22-04-1998	US AU AU CA EP JP	5707435 A 717351 B2 4098997 A 2218250 A1 0837104 A2 10147716 A	13-01-1998 23-03-2000 23-04-1998 16-04-1998 22-04-1998 02-06-1998